

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



44

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C10G 35/095 // B01J 29/28	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/04145  (43) 国際公開日 1993年3月4日(04.03.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01047 (22) 国際出願日 1992年8月19日(19. 08. 92)  (30) 優先権データ 特願平3/231075 1991年8月20日(20. 08. 91) JP  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 軽質留分新用途開発技術研究会 (RESEARCH ASSOCIATION FOR UTILIZATION OF LIGHT OIL)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝二丁目16番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 井上慎一(INOUE, Shinichi)(JP/JP) 〒236 神奈川県横浜市金沢区並木2-6-9-304 Kanagawa, (JP) 真壁利治(MAKABE, Toshiji)(JP/JP) 〒226 神奈川県横浜市緑区東本郷6-11-17-402 Kanagawa, (JP) 森本達雄(MORIMOTO, Tatsuo)(JP/JP) 〒237 神奈川県横浜須賀野市湘南隣取6-19-3 Kanagawa, (JP) 清水和友(SHIMIZU, Kazutomo)(JP/JP) 〒241 神奈川県横浜市旭区柏町116-6 柏ハイック-101 Kanagawa, (JP)	(74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.) 〒105 東京都港区新橋3丁目8番8号 上ビル5階 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.  添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING HIGH-OCTANE GASOLINE BASE  (54) 発明の名称 高オクタン価ガソリン基材の製造方法 (57) Abstract  A process for producing a high-octane gasoline base by treating light hydrocarbons mainly comprising C <sub>2</sub> to C <sub>7</sub> paraffins and/or olefins in the presence of a catalytic composition containing crystalline aluminogallosilicate as a catalytic component under a hydrogen partial pressure of 5 kg/cm <sup>2</sup> or less at 350 to 650 °C, wherein the catalytic component comprises ammonia-modified crystalline aluminogallosilicate prepared by the contact of hydrogen-type aluminogallosilicate with ammonia under a dry condition. A high-octane gasoline base can be advantageously produced from light hydrocarbon by virtue of excellent initial activity and catalyst life of the catalytic component.		



(57) 要約

本発明の高オクタン価ガソリン基材の製造方法は、炭素数2～7のパラフィン及び／又はオレフィンを主成分とする軽質炭化水素を、触媒成分として結晶性アルミノガロシリケートを含む触媒組成物の存在下に水素分圧5 kg/cm<sup>2</sup>以下、温度350～650℃の条件で処理することにより、高オクタン価ガソリン基材を製造するに際し、触媒成分として、水素型アルミノガロシリケートをドライ条件下でアンモニアと接触させて得られたアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを使用するものであり、この触媒成分の優れた初期活性と触媒寿命とにより、軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を有利に製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GA	ガボン	NL	オランダ
BE	ベルギー	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャド
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	TG	トゴ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
DK	デンマーク	ML	マリ	US	米国
ES	スペイン	MN	モンゴル		



## 明 細 書

## 高オクタン価ガソリン基材の製造方法

## 技 術 分 野

本発明は、芳香族炭化水素を主成分とする高オクタン価ガソリン基材の製造方法に関するものである。

## 背 景 技 術

従来、オクタン価の高いガソリンを製造する方法としては、商業的には白金アルミナ系触媒による直留ナフサの接触改質法が広く採用されている。この接触改質法で使用する原料ナフサとしては、自動車用ガソリン製造を目的とする場合には沸点70～180℃の留分が使用され、また、BTX製造の場合には沸点60～150℃の留分が使用されている。

しかしながら、この接触改質法においては、原料ナフサの炭素数が減少するにつれて芳香族への転化割合も著しく低下し、このために炭素数2～7のパラフィン及び／又はオレフィンの主成分とする軽質炭化水素を原料として高オクタン価ガソリン基材を製造することは困難である。このため、現状ではこの軽質炭化水素の用途が石油化学用原料、都市ガス製造用原料等に限られている。

このため、軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造する技術は、軽質炭化水素の付加価値を高め、ガソリン消費量の増加に対応するために近年注目されている技術である。

そして、この軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造する技術としては、水素型のZSM-5や、



Ga を含浸及び／又は交換した水素型の MFI 構造のアルミノシリケートや、水素型の MFI 構造のガロシリケートや、水素型又はアンモニウム型の MFI 構造のガロアルミノシリケートをスチーム処理により変性したスチーム変性結晶性ガロアルミノシリケート（特公表 60-501,357 号公報）や、我々の発明に係る特開昭 62-254,847 号公報に記載されている水素型の MFI 構造のアルミノガロシリケート等を触媒として用いる方法が提案されている。

しかしながら、水素型の ZSM-5、Ga が担持されたアルミノシリケート及び結晶性ガロシリケートは、芳香族炭化水素の製造用触媒としては水素型の結晶性アルミノガロシリケートと比較すると劣っており、また、上記スチーム変性結晶性ガロアルミノシリケートは、スチーム変性により骨格構造からガリウムが除かれる際にアルミニウムも除かれて構造に欠陥が生じ、触媒として使用を重ねていくに従って構造崩壊を起こし、触媒活性が永久劣化していくと考えられ、未だ工業的に使用する触媒としては満足すべきものでなく、更に、特開昭 62-254,847 号公報記載のアルミノガロシリケートは、水素雰囲気下でも結晶骨格構造中からのガリウムの脱離は認められないが、長時間の反応においては芳香族炭化水素の収率が徐々に低下し、芳香族炭化水素の選択率が充分でなく、依然として工業的には改善の余地が残されている。

ところで、軽質炭化水素を原料にして高オクタン価ガソリン基材を製造するための反応においては、経時的に



安定して芳香族炭化水素の収率を高く維持できることが重要であり、初期活性が高くても触媒劣化し易いもの、例えばコーク析出による活性低下が激しいものは工業的に使用する触媒としては適当でなく、理想的には初期活性が高く、しかも、その高い初期活性が長期間に亘って維持される（すなわち、寿命が長い）ことが重要である。

また、この様なゼオライト触媒を使用して軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造する反応は、一般に、水分の存在を極度に嫌うものである。

すなわち、この種の反応は一般に 300 ~ 700 °C という高温で行われるのが通常であるが、この様な高温下に触媒が水分と接触すると、触媒中のアルミニウム等がこの水分によって引き抜かれる脱アルミニウム等が起こり、触媒に構造上の欠陥が生じて所定の触媒活性を維持できなくなる場合がある。このため、この種の反応においては、如何に系内をドライの状態に維持するかがプロセス運転上の鍵となっており、触媒寿命をできるだけ長くするための必要な条件になっている。このため、水分を除去するために、ドライヤーを設けるとか、吸着分離の手段を設ける等の工夫がプロセスにより種々工夫されているのが実情である。

これに対して、酸型ゼオライト触媒の触媒活性を高めるために、ある特定の条件下にゼオライトを水と接触させること、あるいはこの水との接触の際にアンモニアを存在させることが提案されている（特公平1-47,224号公報）。この方法は、シリカ／アルミナのモル比が少なく



とも 1 2 であって制御指数が 1 ~ 1 2 の酸型ゼオライト触媒を所定の関係式を満足する処理時間、温度及び水の分圧の条件下に水と接触させるものである。とりわけ、この方法は、ゼオライトの酸点に起因する酸活性／分解活性を向上させる方法であると理解できるが、本願発明の如く軽質炭化水素からの芳香族化反応においては酸点によるメタン、エタン等の軽質ガスの生成を伴う分解反応を抑制して脱水素環化反応活性をこの分解反応に優先させる必要がある。このため、この方法をそのまま軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造するのに適した結晶性アルミノガロシリケートに適用することはできず、しかも、仮にこの様な特定の関係式に基づく処理時間、温度及び水の分圧の条件の設定ができて、実際にはこの様な特殊な処理条件を実現するには困難が伴い、また、そのための特殊な装置も必要になって経済的でない。また、このスチーム処理においては、触媒の初期活性は向上しても、触媒構造の一部に脱アルミニウムが起こって触媒寿命の点で問題が生じる。

そこで、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、触媒成分として結晶性アルミノガロシリケートを含む触媒組成物の存在下に軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造する反応において、触媒成分として、特定の条件でアンモニア処理をして得られたアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを使用することにより、触媒の初期活性だけでなく、触媒寿命をも顕著に改善でき、これによって有利に高オクタ



ン価ガソリン基材を製造できることを見出した。すなわち、分解活性機能と脱水素環化活性機能とを備えた２元機能触媒である該結晶性アルミノガロシリケート触媒をアンモニア変性処理することにより、この脱水素環化活性機能及び触媒寿命をより顕著に向上させることができることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の目的は、触媒成分としての結晶性アルミノガロシリケートを変性し、これによって優れた初期活性と触媒寿命とを有する触媒を調製し、この触媒を使用して軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を有利に製造することができる高オクタン価ガソリン基材の製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造する際の触媒成分、結晶性アルミノガロシリケートを変性する方法として、優れた初期活性と触媒寿命とを達成でき、しかも、これによって軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を有利に製造することができる高オクタン価ガソリン基材の製造方法を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、特に炭素数２～４のパラフィン及び／又はオレフィンを主成分とする軽質炭化水素から高オクタン価ガソリン基材を製造するのに有利な方法を提供することにある。

#### 発 明 の 開 示

すなわち、本発明は、炭素数２～７のパラフィン及び／又はオレフィンを主成分とする軽質炭化水素を、触媒



成分として結晶性アルミノガロシケートを含む触媒組成物の存在下に水素分圧  $5 \text{ kg/cm}^2$  以下、温度  $350 \sim 650^\circ\text{C}$  の条件で処理することにより、高オクタン価ガソリン基材を製造するに際し、触媒成分として、水素型アルミノガロシケートを水分の濃度  $100 \text{ ppm}$  以下、好ましくは  $10 \text{ ppm}$  以下のドライ条件下でアンモニアと接触させて得られたアンモニア変性結晶性アルミノガロシケートを使用する高オクタン価ガソリン基材の製造方法である。

本発明において、原料として使用する軽質炭化水素は、炭素数  $2 \sim 7$  の直鎖状及び／又は環状のパラフィン及び／又はオレフィンを主成分として含むものであり、具体的には、炭素数  $5 \sim 7$  のパラフィンを主成分とするナフサ留分中の沸点  $100^\circ\text{C}$  以下の軽質留分、FCC装置からの分解ガスやナフサリフォーマーからの分解ガスあるいはLPGの成分であるエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン等がある。本発明方法によれば、炭素数  $2 \sim 4$  のパラフィン及び／又はオレフィンを主成分とする軽質炭化水素を原料として使用した場合でも、炭素数  $5 \sim 7$  の軽質炭化水素を原料とした場合と同様に高収率で高オクタン価ガソリン基材を製造できるので、本発明はこの様な炭素数  $2 \sim 4$  のパラフィン及び／又はオレフィンを主成分とする軽質炭化水素を原料とする場合に特に有利に適用することができる。

また、本発明方法により得られる高オクタン価ガソリン基材は、リサーチ法オクタン価  $95$  以上の炭化水素で



あり、ベンゼン、トルエン、キシレンを含む炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素を多量に含むものである。この高オクタン価ガソリン基材は、自動車用燃料あるいは芳香族製造用として好適に使用し得るものである。

本発明で用いる結晶性アルミノガロシリケートは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlO}_2$  及び  $\text{GaO}_2$  が骨格中において四面体配位をとる構造のものであり、水熱合成によるゲル結晶化法や、結晶性アルミノシリケートの結晶の格子骨格中にガリウムを挿入する方法や、結晶性ガロシリケートの骨格構造中にアルミニウムを挿入する方法等で製造することができる。

そして、本発明においては、この様な方法で製造された結晶性アルミノガロシリケートに結合剤（バインダー）を配合し、混練、成形、焼成して所定の形状の触媒組成物を調製し、これを一旦アンモニウム水溶液で処理してアンモニウム型に変換し、次いで焼成して水素型に変えた後、この水素型アルミノガロシリケートについてドライ条件下でアンモニアと接触させるアンモニア変性処理を行い、得られたアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを触媒として使用する。

上記結晶性アルミノガロシリケートを製造するうえで、ゲル結晶化法は、目的とする量のアルミニウム及びガリウムを同時に含有させて結晶性アルミノガロシリケートを調製できるので有利な方法である。

このゲル結晶化法による結晶性アルミノガロシリケートは、シリケート合成のために必要な必須成分として、



シリカ源、アルミナ源及びガリア源を含む均質微細な状態にした水性原料混合物を水熱合成条件に保持することにより製造される。ここで、シリカ源としては、例えば、けい酸ソーダ、けい酸カリウム等のけい酸塩や、コロイド状シリカ、シリカ粉末、溶解シリカ、水ガラス等を用いることができ、また、アルミナ源としては、例えば、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ソーダ等のアルミン酸塩や、アルミナゲル等を用いることができ、更に、ガリア源としては、例えば、硝酸ガリウム、塩化ガリウム等のガリウム塩や酸化ガリウム等を用いることができる。更に、アルミナ源やガリア源として、ボーキサイト鉱床、亜鉛鉱床等の鉱床からの抽出精練の過程で得られるアルミニウム、ガリウムを含んだ溶液あるいは水酸化物を使用することも可能である。

そして、上記水性原料混合物中には、上記の必須成分の他に、目的とする結晶性アルミノガロシリケートの成長を速め、純度を良くし、良質の製品を得るために使用される有機添加物、アルカリ金属源やアルカリ土類金属源、その他にpH調整剤等が補助成分として添加される。この目的で使用される有機添加物としては、例えば、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリプロピルメチルアンモニウム塩等の第四級アンモニウム塩や、プロピルアミン、ブチルアミン、アニリン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、モルホリン等のアミン類や、エタノールアミン、ジグリコールアミ



ン、ジエタノールアミン等のアミノアルコールや、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ピナコール等のアルコールや、有機酸、エーテル、ケトン、アミノ酸、エステル、チオアルコールあるいはチオエーテル等を用いることができ、また、水熱合成条件下で上記の如き有機添加物を生成するような化合物を使用することもできる。また、アルカリ金属源やアルカリ土類金属源としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができ、pH調整剤としては硫酸、硝酸等の鉱酸を挙げることができる。

上記各必須成分及び補助成分をそれぞれ一種以上混合して得られた水性原料混合物は、50～300℃、好ましくは140～300℃、より好ましくは150～250℃の温度及び自己圧下の条件下に、1時間～7日程度、好ましくは2時間～5日間攪拌しながら保持することにより結晶化が行われ、これによって結晶性アルミノガロシリケートが得られる。結晶化温度を140～300℃、好ましくは150～250℃とすることにより、反応活性に優れた結晶性アルミノガロシリケートを効果良く得ることができる。140℃以下の結晶化温度でも結晶化時間を長くすることにより反応活性に優れた結晶性アルミノガロシリケートを得ることができるが、この場合には、結晶化時間を長くする必要が生じて経済的ではない。また、この結晶性アルミノガロシリケートのゼオライト



結晶相は準安定相にあるので、すでに生成した結晶が長時間水熱合成条件に置かれた場合、目的としない他の相が生成混入する可能性もあり、水熱合成条件下に長時間置くことは好ましくない。

ところで、この水熱合成法によって結晶性アルミノガロシケートを製造する場合、生成する結晶性アルミノガロシケートの粒子の大きさに影響を与える因子としては、シリカ源の種類、第四級アンモニウム塩等の有機添加物の量、鉍化剤としての無機塩の量や種類、ゲル中の塩基量、ゲルのpH及び結晶化操作時の温度や攪拌速度等が挙げられる。これらの条件を適当に調節することにより、粒径0.1～19 $\mu$ mの範囲の粒子含有率が80重量%以上の結晶性アルミノガロシケートを得ることができる。

この結晶性アルミノガロシケートの粒子径は0.05～20 $\mu$ mの範囲内に分布するように規定するのがよい。結晶性アルミノガロシケートの粒子が20 $\mu$ mより大きくなると、Si、Al、Ga結晶成分の分布が不均一となり、触媒成分として使用する場合には、この不均一が触媒性能を損なう。反応分子の大きさと細孔寸法が同じゼオライト構造の細孔の中では、分子の拡散速度は遅くなる。従って、粒子直径が20 $\mu$ mを超えるような大きな粒子では、細孔深部の活性点に反応分子が接近し難く、活性点が反応中有効に使用されなくなり、また、外表面でのコーク析出により、細孔入口がコークでふさがれて細孔深部が有効に使用されなくなり、活性や選択



性の低下につながるものと思われる。

また、MAS NMR (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) 分析により、結晶性シリケートの結晶構造中に存在する元素及びその組成について、有益な情報を直接あるいは間接的に得ることができる。例えば、結晶性アルミノシリケートにおいては、アニオン性骨格構造中の四面体配位の Al についての情報が  $^{27}\text{Al}$ -NMR により得られる。また、構造中の ( $\text{SiO}_4$ ) に隣接する 4 個の四面体 ( $\text{TO}_4$  :  $\text{T} = \text{Al}$ 、Ga、Si) に関する情報が  $^{29}\text{Si}$ -NMR により得られる。本発明における結晶性アルミノガロシリケートにおいても、 $^{27}\text{Al}$ -NMR、 $^{71}\text{Ga}$ -NMR により骨格構造中の四面体配位の Al、Ga の存在が確認され、 $^{29}\text{Si}$ -NMR 分析の情報から結晶構造中の  $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$  モル比が計算された。この値は、元素分析の結果から得られた値とよく一致した。

本発明で使用する結晶性アルミノガロシリケートは、その反応活性が組成によって影響を受けるが、高い反応活性を得るには組成物中のアルミニウムが 0.1 ~ 2.5 重量% であって、ガリウムが 0.1 ~ 5.0 重量% であるのがよい。また、このものは  $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$  のモル比が 17 ~ 606、好ましくは 19 ~ 200 であり、かつ、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が 32 ~ 870、好ましくは 35 ~ 300 であり、そして、 $\text{SiO}_2 / \text{Ga}_2\text{O}_3$  のモル比が 36 ~ 2,000、好ましくは 40 ~ 500 であり、更にその組成が



500℃以上の焼成物の酸化物のモル比で表して次式

$a M_{2/n} O \cdot b Al_2 O_3 \cdot Ga_2 O_3 \cdot c Si O_2$   
で示されるものが好ましい。

ここで、この組成式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示し、nはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の原子価数を示す。また、a～cは次の数値を示す。

a : (b + 1) ± 3.0、好ましくは (b + 1)  
± 2.0 の正数

b : 0.04 ~ 62.5、好ましくは 0.1  
~ 14.0

c : 36 ~ 2,000、好ましくは 40 ~ 500

本発明で用いる特に有用な結晶性アルミノガロシリケートはMFIタイプ及び／又はMELタイプの結晶構造体である。MFIタイプ、MELタイプの結晶性アルミノガロシリケートは、The Structure Commission of the International Zeolite Association により公表された種類の公知ゼオライト構造型に属する [Atlas of Zeolite Structure Types, W. M. Meiyer and D. H. Olson (1978). Distributed by Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, USA]。

次に、本発明においては、この様にして、あるいは、アルミノシリケートゼオライト結晶の格子骨格中にガリウムを挿入する方法や結晶性ガロシリケートの骨格構造中にアルミニウムを挿入する方法で調製した結晶性アルミノガロシリケートに結合剤（バインダー）を配合し、



水を加えて混練し、所定の形状に成形し、所定の温度で焼成して成形物を調製する。

ここで、結合剤は触媒の機械性質（強度、耐摩耗性、成形性）を高めるために使用されるもので、例えば、アルミナ、アルミナボリア、シリカ、シリカアルミナ等の無機酸化物が挙げられる。そして、その添加量は触媒組成物中に10～70重量%の範囲がよい。ただし、効果的なアンモニア変性処理においては、アルミナを含有する結合剤が好ましい。また、これらの無機結合剤として燐を添加することにより成形体の機械的強度を更に向上させることができる。

また、結晶性アルミノガロシケートと結合剤との混合物は、押出し成形、スプレードライ、打錠成形、転動造粒、油中造粒等の方法で粒状、球状、板状、ペレット状等の各種成形体とすることができる。また、成形時には、成形性を良くするために有機化合物の滑剤を使用するのが望ましい。

この様にして得られた混合物は、350～700℃で焼成される。

この焼成触媒成形物は、次に一旦アンモニウム水溶液で処理してアンモニウム型に変換され、次いで焼成されて水素型に変換される。アンモニウム型への変換は、例えば硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、弗化アンモニウム等のアンモニウム塩の0.1～4規定アンモニウム水溶液が使用され、成形物1g当たり0.5～10mlのアンモニウム水溶液を添加し、20～100℃、0.



5 ～ 10 時間の条件で行うイオン交換処理を通常 1 ～ 5 回、好ましくは 2 ～ 4 回繰り返すことにより行われる。また、水素型への変換は、アンモニウム型に変換された触媒成形物を空気雰囲気下に 200 ～ 800 °C、好ましくは 350 ～ 700 °C の温度で 1 ～ 24 時間、好ましくは 2 ～ 10 時間焼成することにより行われる。

また、本発明で使用するアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートについては、脱水素能を更に向上させたり、あるいは、炭素析出を抑制する目的で、補助成分として金属成分を担持させて用いることができる。この補助成分としての金属成分は、これを成形用のバインダー中に配合して担持させてもよく、また、触媒成形物をアンモニウム型に変換した後であって、焼成して水素型に変換する前に添加してもよく、更には水熱合成により結晶性アルミノガロシリケートを調製する際にシリカ源、アルミナ源及びガリア源と共に添加してもよい。触媒活性を向上させる補助金属成分としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、リン、アンチモン、ビスマス、セレン等が挙げられ、これらの金属は、単独で利用できる他、2 種以上を組合わせて用いることもでき、その担持量は金属換算で 0.1 ～ 10 重量%である。また、反



応の際にコーク堆積を抑制する効果を持つ補助金属成分としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ランタン、セリウム、ルテニウム、イリジウムの中から選ばれる1種以上の金属を挙げることができ、その担持量は金属換算で0.01～5重量%である。

本発明においては、この様にして得られた水素型結晶性アルミノガロシリケートを含む触媒組成物に対してドライ条件下にアンモニアと接触させ、触媒組成物中の水素型アルミノガロシリケートをアンモニア変性させる。

このアンモニア変性処理は、アンモニア源としてアンモニアガスあるいは処理温度でアンモニアガスを生成するメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン等の鎖状アミン等を使用し、通常室温～700℃、好ましくは300～600℃の処理温度で0.1～24時間、好ましくは1～10時間接触させることにより行われる。圧力はアンモニアガスを吸着させるのに十分な圧力であればよく、一般に5 kg/cm<sup>2</sup>以下で十分である。そして、アンモニア源としてアンモニアガスを使用する場合、好ましくはこのアンモニアガスを窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス及び／又は水素ガスと適当な割合、例えばアンモニアガス0.1～50体積%、不活性ガス50～99.9体積%及び／又は水素ガス0.1～99.0体積%の割合で混合して使用するのがよい。従って、アンモニアガスとしては、変性処理されるアルミノガロシリケート触媒が充填された反応器の前にアンモニア合成触媒を充填したアンモニア合成器を配設し、このアンモニア



合成器に水素と窒素の混合ガスを通して得られるアンモニアガスを含むこのアンモニア合成器からの流出ガスであってもよい。

本発明で用いるアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを含む触媒組成物は、上述のようにして調製されるもので、軽質炭化水素を原料とした高オクタン価ガソリン基材製造用の触媒として極めて優れた初期活性と触媒寿命を有する。

そして、本発明においては、このようなアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを含む触媒組成物の存在下に軽質炭化水素を反応させて高オクタン価ガソリン基材を製造する。

反応温度については、反応物である軽質炭化水素の組成と高オクタン価ガソリン基材の収率等を考慮して定められるが、350～650℃の範囲が好ましい。反応温度を低くすることは、メタン、エタン等の軽質ガスの副生を抑えるものの、高オクタン価ガソリン基材の収率を減少させ、また、高温では高オクタン価ガソリン基材の収率を高めることができるが、コーク等による触媒の活性低下を促進し、触媒の再生頻度を増加させることとなる。軽質炭化水素がn-パラフィンを主成分とする場合には450～650℃、イソパラフィンを主成分とする場合には400～600℃、オレフィンを主成分とする場合には350～550℃の範囲が好ましい。

また、反応圧力については、大気圧下でも高収率で高オクタン価ガソリン基材を得ることができるので、特に



高圧は必要としない。軽質炭化水素が高オクタン価ガソリン基材へ転化する際には、脱水素を含む反応が進行するので、反応条件下では水素を添加しなくても反応にみあう水素分圧を有することとなる。意図的な水素の添加は、コークの堆積を抑制して再生頻度を減らす利点があるが、高オクタン価ガソリン基材の収率は、水素分圧の増加により急激に低下するため、必ずしも有利ではない。それ故、水素分圧は  $5 \text{ kg/cm}^2$  以下に抑えることが好ましい。

反応生成物から回収されたメタン及び／又はエタンを主成分とする軽質ガスを新しい炭化水素供給原料と共に反応に再循環すると、触媒上へのコーク析出を抑制し、長時間に亘って芳香族炭化水素の収率を高く維持することができる。また、この軽質ガスの循環は、本発明で規定したアンモニア変性結晶性アルミノガロシケートの使用と関連して特に大きな効果を発揮する。軽質ガスの循環量は、炭化水素供給原料 1 重量部当り 0.5 ～ 3 重量部程度とするのがよい。

本発明のアンモニア変性結晶性アルミノガロシケート含有触媒組成物は、反応に使用することにより、その触媒活性を徐々に失い、劣化するが、この劣化した触媒組成物については、上述したアンモニア変性処理と同様の操作、すなわちドライ条件下に室温～ $700^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $300 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度でアンモニアガス又は処理温度でアンモニアを生成するメチルアミン、エチルアミン等と 0.1 ～ 24 時間、好ましくは 1 ～ 10 時間接



触させることにより、再活性化し再度使用することができる。この再活性化処理は、触媒組成物中のコーク質を焼成して再生する工程を繰り返すことにより触媒の活性が初期活性の80%以下、好ましくは90%以下まで劣化した際に行うのがよい。また、この再活性化処理は、反応器外で行ってもよいし、また、反応器それ自体の中でも行うこともできる。

なお、反応中に原料と混合してドライ条件下にアンモニアガスを導入することも可能であり、このアンモニアの導入は触媒の再生の前後を問わない。

本発明の方法を実施するための反応様式としては、固定床、移動床あるいは流動床等があり、何れの反応形式も採用可能である。反応物流量は、固定床の場合ガス空間速度で $100 \sim 10,000 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $100 \sim 2,000 \text{ hr}^{-1}$ である。反応様式として固定床以外のものを使用するに当たっても、接触時間は固定床と同様の値となるように考慮すればよい。

なお、本発明のアンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを含有する触媒組成物は、上述の通り軽質炭化水素の転化反応用触媒成分として利用し得るほか、その固体酸としての性質を利用して、例えば炭化水素の異性化、アルキル化、不均化反応、メタノールの芳香族化反応等の触媒として利用可能であり、また、脱水素機能を有しているため、軽質オレフィンの製造触媒用として、例えばプロパンの脱水素によるプロピレンの製造に利用することも可能である。



更に、本発明のアンモニア変性処理においては、触媒組成物において、触媒の調製時や再生の際に結晶骨格構造中から外れたアルミニウム及び／又はガリウムがこのアンモニア変性処理により再び結晶骨格内へ戻るという現象が生起しているものと思われる。従って、本発明のアンモニア変性処理方法は、従来の結晶性ガロシリケートを含有する触媒組成物に対しても、その高活性化、触媒寿命の改善という効果を有する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明をより詳細に説明するが、本発明の要旨を逸脱しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 参考例 1：結晶性アルミノガロシリケートの製造

硅酸ナトリウム〔Jケイ酸ソーダ 3 号、 $\text{SiO}_2$  : 28 ~ 30 重量%、 $\text{Na}$  : 9 ~ 10 重量%、残部水、日本化学工業（株）製〕 1, 706.1 g 及び水 2, 227.5 g からなる溶液（I）と、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18 \text{H}_2\text{O}$ 〔試薬特級、和光純薬工業（株）製〕 64.2 g、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〔 $\text{Ga}$  : 18.51%、添川理化学（株）製〕 32.8 g、テトラプロピルアンモニウムブロマイド 369.2 g、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ （97 重量%） 152.1 g、 $\text{NaCl}$  26.6 g 及び水 2, 975.7 g からなる溶液（II）とをそれぞれ調製した。

次いで、上記溶液（I）の中に室温で攪拌しながら溶液（II）を徐々に加えた。得られた混合物をミキサーで 5 ~ 15 分間激しく攪拌し、ゲルを解砕して乳状の均質



微細な状態にした。

次に、この混合物をステンレス製のオートクレーブに入れ、温度 165℃、時間 72 hr、攪拌速度 100 rpm の条件で自己圧力下に結晶化操作を行った。この結晶化操作終了後、生成物を濾過して固体生成物を回収し、約 5 リットルの水を使用して 5 回洗浄と濾過を繰り返した。

濾別して得られた固形物を 120℃で乾燥し、更に 650℃、空気流通下で 3 時間焼成した。得られた焼成物は、X 線回析の結果、MFI 構造を有するものであり、それら生成物の  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比)、 $\text{SiO}_2 / \text{Ga}_2\text{O}_3$  (モル比)、 $\text{Si} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$  (モル比) は各々 64.8、193.2、48.6 であった。

#### 参考例 2 : 触媒の調整

前記で示した結晶性アルミノガロシリケートにバインダーとしてのアルミナパウダー〔Cataloid AP、触媒化成工業(株)製〕を結晶性アルミノガロシリケート：アルミナパウダーの重量比が約 65 : 35 となるように加え、更に水を加えて十分に練った後押出成形し、120℃で 3 時間乾燥後、600℃で 3 時間空気雰囲気下で焼成した。

次いで、各成形物に対し、その 1 グラム当りに 5 ml の割合で約 2 規定の硝酸アンモニウム水溶液を加え、100℃で 2 時間イオン交換処理を行った。各々の成形物に対してこの操作を 4 回繰り返した後、120℃で 3 時間乾燥してアンモニウム型とし、これを触媒 A とした。



更に、この触媒 A を 600℃ で空気雰囲気下に 3 時間焼成することにより、水素型結晶性アルミノガロシリケートとし、これを触媒 B とした。

#### 比較例 1 : n-ヘキサンの転化反応

流通式反応装置を用い、参考例 2 に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒 B をそのまま使用して n-ヘキサンの転化反応を行った。反応は、温度 : 538℃、圧力 : 1 atm、LHSV : 2 hr<sup>-1</sup>、触媒量 : 3 ml (16 ~ 28 メッシュパス) 及び反応時間 : 25 時間の条件で行った。得られた反応生成物を装置に直結したガスクロマトグラフで分析した。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 1 : n-ヘキサンの転化反応

参考例 2 に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒 B にアンモニアガス 25 体積% と N<sub>2</sub> ガス 75 体積% の混合ガスを室温で 1.5 時間接触させて触媒を調製した。この混合ガス中の水分濃度は 1 ppm であった。得られた触媒を用いて比較例 1 と同じ反応条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2-1 : n-ヘキサンの転化反応

参考例 2 に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒 B にアンモニアガス 25 体積% と N<sub>2</sub> ガス 75 体積% の混合ガスを 500℃ で 3 時間接触させ加熱処理して触媒を調製した。これを用いて比較例 1 と同じ反応条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2-2 : 再生処理後の持続性の確認

実施例 2-1 で用いた触媒を用いて、同じ n-ヘキサンの



転化反応を再生処理を挟んで3回行った。この時の反応結果を表1に示す。この結果は、再生処理後にも高められた活性が維持されることを示している。。

#### 実施例3：n-ヘキサンの転化反応

アンモニア変性処理に用いた混合ガスをアンモニアガス1体積%とN<sub>2</sub>ガス99体積%とした以外は、上記実施例2-1と同様にして触媒を調製し、これを用いて比較例1と同じ反応条件でn-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表1に示す。

#### 実施例4：n-ヘキサンの転化反応

アンモニア変性処理に用いた混合ガスをアンモニアガス4体積%とN<sub>2</sub>ガス96体積%とし、処理条件を500℃で3時間として触媒を調製した。これを用いて比較例1と同じ反応条件でn-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表1に示す。

#### 実施例5：n-ヘキサンの転化反応

アンモニア変性処理に用いた混合ガスをアンモニアガス1体積%とN<sub>2</sub>ガス99体積%とし、処理条件を500℃で1時間として触媒を調製した。これを用いて比較例1と同じ反応条件でn-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表1に示す。

#### 実施例6：n-ヘキサンの転化反応

アンモニア変性処理に用いた混合ガスをアンモニアガス5体積%、H<sub>2</sub>ガス50体積%及びN<sub>2</sub>ガス45体積%とした以外は、上記実施例2-1と同様にして触媒を調製し、これを用いて比較例1と同じ反応条件でn-ヘキサ



ンの転化反応を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2 : アンモニウム型でのアンモニア変性処理

参考例 2 で得られたアンモニウム型結晶性アルミノガロシリケート触媒 A に対してアンモニアガス 25 体積 % と N<sub>2</sub> ガス 75 体積 % の混合ガスを 500 °C で 3 時間接触させ加熱処理した後、更に 600 °C で、空気雰囲気下に 3 時間焼成して水素型結晶性アルミノガロシリケートの触媒を調製した。これを用いて比較例 1 と同じ反応条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 1 に示す。

表 1 (芳香族収率 : 重量 %)

	1 hr	13hr	25hr
比較例 1	64.6	62.5	60.9
実施例 1	66.0	64.7	62.2
" 2-1	66.9	65.6	63.8
" 2-2	67.2	64.8	63.3
" 3	66.3	65.1	63.4
" 4	67.0	65.8	63.6
" 5	66.3	65.1	63.4
" 6	68.5	66.8	65.6
比較例 2	63.7	61.1	57.4

比較例 3 : プロパンの転化反応

流通式反応装置を使用し、参考例 2 に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒 B を触媒としてプロパンの転化反応を行った。反応は、温度 : 538 °C、圧力 : 1 atm、GHSV : 780 hr<sup>-1</sup>、触媒量 : 3 ml (16 ~ 28 メッシュパス) 及び反応時間 : 25 時間の条件



で行った。得られた反応生成物を装置に直結したガスクロマトグラフで分析した。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 7 : プロパンの転化反応

実施例 2 -1 に記載の触媒を用いて比較例 3 と同じ反応条件でプロパンの転化反応を行った。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 8 : プロパンの転化反応

実施例 7 に記載の触媒を用い、 $GHSV : 380 \text{ hr}^{-1}$  とした以外は比較例 3 と同じ条件でプロパンの転化反応を行った。結果を表 2 に示す。

表 2 (芳香族収率 : 重量%)

	1 hr	13hr	25hr
比較例 3	31.5	26.1	25.9
実施例 7	47.9	46.3	45.3
” 8	54.2	54.0	51.8

この表 2 の結果から、プロパンを原料とした場合には、比較例の場合に比べてその芳香族収率が顕著に向上しているのが判る。

#### 比較例 4 : ブタンの転化反応

流通式反応装置を使用し、参考例 2 に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒 B を触媒としてブタンの転化反応を行った。反応は、温度 :  $538^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $1 \text{ atm}$ 、 $GHSV : 510 \text{ hr}^{-1}$ 、触媒量 :  $3 \text{ ml}$  (16 ~ 28 メッシュパス) 及び反応時間 : 25 時間の条件で行った。得られた反応生成物を装置に直結したガスクロマトグラフで分析した。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 9 : ブタンの転化反応



実施例 2-1 に記載の触媒を使用し、比較例 4 と同じ反応条件でブタンの転化反応を行った。結果を表 3 に示す。

表 3 (芳香族収率：重量%)

	1 hr	13hr	25hr
比較例 4	4 7 . 0	4 4 . 4	4 4 . 0
実施例 9	5 8 . 6	5 7 . 8	5 6 . 3

この表 3 の結果から、ブタンを原料とした場合には、比較例の場合に比べて芳香族収率が顕著に向上しているのが判る。

#### 比較例 5 : 連続使用後の活性

比較例 1 に記載の n-ヘキサンの転化反応と触媒再生を繰り返し 50 回行った。50 回目の再生した後の触媒を用いた n-ヘキサンの転化反応の結果を表 4 に示す。

#### 比較例 6 : H<sub>2</sub> 処理の効果

比較例 5 に記載の 50 回再生後の触媒を H<sub>2</sub> ガスで 500℃、3 時間加熱処理して触媒を調製し、これを用いて比較例 1 と同じ反応条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 4 に示す。

#### 実施例 10 : 劣化触媒への効果

比較例 5 に記載の 50 回再生触媒をアンモニアガス 25 体積%と N<sub>2</sub> ガス 75 体積%の混合ガスに接触させながら 500℃で 3 時間加熱処理して触媒を調製した。これを用いて比較例 1 と同一条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 4 に示す。表 4 に示す通り、この実施例 10 においては飛躍的にその触媒活性が戻っているのが判明した。



表 4 (芳香族収率：重量%)

	1 hr	13hr	25hr
比較例 5	5 7 . 3	5 6 . 5	5 5 . 7
比較例 6	6 0 . 7	5 9 . 5	5 8 . 3
実施例 10	6 3 . 5	6 3 . 7	6 3 . 3

## 比較例 7：劣化触媒の活性

参考例 2 に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒 B に対して温度 650℃で 1 時間スチームを導入して触媒を調製し、これを用いて比較例 1 と同一条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 5 に示す。

## 実施例 11：劣化触媒への効果

比較例 7 に記載の触媒をアンモニアガス 25 体積%と N<sub>2</sub> ガス 75 体積%の混合ガスに接触させながら 500℃で 3 時間加熱処理して触媒を調製し、これを用いて比較例 1 と同一条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 5 に示す。

表 5 (芳香族収率：重量%)

	1 hr	13hr	25hr
比較例 7	4 7 . 9	3 4 . 2	3 0 . 4
実施例 11	6 1 . 2	5 8 . 7	5 6 . 4

## 比較例 8：劣化触媒の活性

結合剤の無い形で、参考例 2 と同様の処理をして得た水素型結晶性アルミノガロシリケートを比較例 7 と同じ条件でスチーム処理し、得られた触媒を使用して比較例 1 と同じ条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を



表 6 に示す。

実施例 12 : 劣化触媒への効果

比較例 8 に記載の触媒をアンモニアガス 25 体積 % と窒素ガス 75 体積 % の混合ガスに接触させながら、500℃で3時間加熱処理して触媒を調製した。得られた触媒を使用して比較例 1 と同じ条件で n-ヘキサンの転化反応を行った。結果を表 6 に示す。この表 6 の結果から明らかなように、実施例 12 においては、アルミナ結合剤を使用した実施例 11 の場合に比べて、その効果が小さいことが分かる。

表 6 (芳香族収率 : 重量 %)

	1 hr	13hr	25hr
比較例 8	50.0	36.8	29.6
実施例 12	58.7	43.3	38.5

産業上の利用可能性

本発明による軽質炭化水素の高オクタン価ガソリン基材への転化反応方法によれば、高転化率、高選択率の割には触媒の炭素析出が抑制され、触媒寿命を延長させ、長時間にわたり高収率で芳香族炭化水素を得ることができる。このため、触媒当たりの生産量を向上させることができる等の利点を有し、産業上極めて有効な方法である。



## 請 求 の 範 囲

(1) 炭素数 2 ～ 7 のパラフィン及び／又はオレフィン  
を主成分とする軽質炭化水素を、触媒成分として結晶性  
アルミノガロシリケートを含む触媒組成物の存在下に水  
素分圧  $5 \text{ kg/cm}^2$  以下、温度  $350 \sim 650^\circ\text{C}$  の条件で処  
理することにより、高オクタン価ガソリン基材を製造す  
るに際し、触媒成分として、水素型アルミノガロシリケ  
ートをドライ条件下でアンモニアと接触させて得られた  
アンモニア変性結晶性アルミノガロシリケートを使用す  
ることを特徴とする高オクタン価ガソリン基材の製造方  
法。

(2) アンモニア変性処理が、アンモニアガスと不活性  
ガス及び／又は水素ガスとの混合ガスを使用して行われ  
る請求項 1 記載の高オクタン価ガソリン基材の製造方法。

(3) アンモニア変性処理が、圧力  $5 \text{ kg/cm}^2$  以下、温度  
室温  $\sim 700^\circ\text{C}$ 、処理時間  $0.1 \sim 24$  時間の条件で行  
われる請求項 1 記載の高オクタン価ガソリン基材の製造  
方法。

(4) 軽質炭化水素が、炭素数 2 ～ 4 のパラフィン及び  
／又はオレフィンを主成分とする請求項 1 ～ 3 のいづれ  
かに記載の高オクタン価ガソリン基材の製造方法。

(5) 触媒組成物中のコーク質を焼成して再生する工程  
を繰り返すことにより触媒の活性が劣化した際に、ドラ  
イ条件下にアンモニアと接触させることにより結晶性ア  
ルミノガロシリケートを再活性化する請求項 1 ～ 4 のい  
ずれかに記載の高オクタン価ガソリン基材の製造方法。



(6) アンモニア変性結晶性アルミノガロシケートがアルミナ結合剤を含んでいる請求項1～5のいずれかに記載の高オクタン価ガソリン基材の製造方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01047

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> C10G35/095//B01J29/28		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C10G35/04-35/095	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 57-100914 (W.R. Grace & Co.), June 23, 1982 (23. 06. 82), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 62-254847 (Keishitsu Ryubun Shinyoto Kaihatsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), November 6, 1987 (06. 11. 87), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 1-224216 (Mobil Oil Corp.), September 7, 1989 (07. 09. 89), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 2-184517 (Mobil Oil Corp.), July 19, 1990 (19. 07. 90), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 3-98646 (Tosoh Corp.), April 24, 1991 (24. 04. 91), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 60-501357 (The British	1-6
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"a" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
October 21, 1992 (21. 10. 92)		November 17, 1992 (17. 11. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		



FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Petroleum Co., PLC.),  
 August 22, 1985 (22. 08. 85),  
 & GB, AO, 8,308,684 & AU, A1, 2,615,684  
 & WO, A1, 8,403,879 & EP, A1, 124,271  
 & DK, A, 562,084 & NO, A, 844,703  
 & ZA, A, 8,402,253 & NZ, A, 207,639  
 & CA, A1, 1,214,765 & US, A, 4,761,511  
 & EG, A, 17,119 & MX, A, 160,694

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers . because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claim numbers . because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claim numbers . because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



国 際 調 査 報

国際出願番号PCT/JP 92/ 01047

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C10G35/095/B01J29/28		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	C10G35/04-35/095	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 57-100914 (ダブリュー・アール・グレイ イス・アンド・カンパニー), 23. 6月. 1982 (23. 06. 82), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, A, 62-254847 (軽質留分新用途開発技術研 究組合), 6. 11月. 1987 (06. 11. 87), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, A, 1-224216 (モービル オイル コーポー レーション), 7. 9月. 1989 (07. 09. 89), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, A, 2-184517 (モービル オイル コーポー レーション) 19. 7月. 1990 (19. 07. 90), (ファミリーなし)	1-6
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	21. 10. 92	国際調査報告の発送日 17.11.92
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 船 岡 嘉 彦



第2ページから続く情報

( 図 表 の 続 き )		
A	JP, A, 3-98646 ( 東ソー株式会社 ), 24. 4月. 1991 ( 24. 04. 91 ), ( ファミリーなし )	1-6
A	JP, A, 60-501357 ( ザ プリティッシュ ペト ロリウム コンパニー ビーエル シー ), 22. 8月. 1985 ( 22. 08. 85 ), &GB, AO, 8,308,684 &AU, A1, 2,615,684 &WO, A1, 8,403,879 &EP, A1, 124,271 &DK, A, 562,084 &NO, A, 844,703 &ZA, A, 8,402,253 &NZ, A, 207,639	1-6

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったで、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったで、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。



Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の サブリリース	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	&CA, A1, 1,214,765&US, A, 4,761,511 &EG, A, 17,119&MX, A, 160,694	